

(10)

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭55—40709

⑯ Int. Cl.³
C 08 G 18/54
18/65
C 08 J 9/02

識別記号

庁内整理番号
7016—4 J
7016—4 J
7365—4 F

⑰ 公開 昭和55年(1980) 3月22日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑱ ポリウレタン用硬化剤及びそれを使用したポリウレタンの製造方法

⑲ 特 願 昭53—113326
⑳ 出 願 昭53(1978) 9月14日
㉑ 発 明 者 原田喬夫
静岡県庵原郡富士川町中之郷32
38
㉒ 発 明 者 高山正視
清水市興津中町277
㉓ 発 明 者 大橋秀昭

藤枝市本町2丁目2番29号
㉔ 発 明 者 小池和太郎
静岡県庵原郡富士川町中之郷29
07の2
㉕ 発 明 者 矢沢千尋
横浜市港北区篠原北2丁目11番
12号306
㉖ 出 願 人 イハラケミカル工業株式会社
東京都台東区池之端1丁目4番
26号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン用硬化剤及びそれを使用したポリウレタンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アニリンの2-クロロアニリンに対するモル比が0.01:1~0.09:1であり、このアニリンと2-クロロアニリンとの合計のホルムアルデヒドに対するモル比が1.5:1~1.95:1であるアニリン、2-クロロアニリン及びホルムアルデヒドの酸接触縮合によって得られる縮合生成物からなるポリウレタン用硬化剤。

(2) ポリイソシアネートとポリオールとの混合物又は末端イソシアネート基をもつプレポリマーを硬化剤と反応させてポリウレタンを製造するに当り、硬化剤として、アニリンの2-クロロアニリンに対するモル比が0.01:1~0.09:1であり、このアニリンと2-クロロアニリンとの合計のホルムアルデヒドに対するモル比が1.5:1

~1.95:1であるアニリン、2-クロロアニリン及びホルムアルデヒドの酸接触縮合によって得られる縮合生成物からなるポリウレタン用硬化剤を用いることを特徴とするポリウレタンの製造方法。

(3) ポリイソシアネートとポリオールとの混合物又は末端イソシアネート基をもつプレポリマーを膨張剤の存在下、硬化剤と反応させてポリウレタンを製造するに当り、硬化剤として、アニリンの2-クロロアニリンに対するモル比が0.01:1~0.09:1であり、このアニリンと2-クロロアニリンとの合計のホルムアルデヒドに対するモル比が1.5:1~1.95:1であるアニリン、2-クロロアニリン及びホルムアルデヒドの酸接触縮合によって得られる縮合生成物からなるポリウレタン用硬化剤を用いることを特徴とするポリウレタンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なポリウレタン用硬化剤及びそれを用いて、ポリウレタンを製造する方法に関する

るものである。

2-クロロアニリンとホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下縮合させて得られる4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)がポリウレタン用硬化剤として用いることはよく知られている。ところで、最近ポリウレタン工業の飛躍的な発展により、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)の需要は急激に増大し、かつその工業的規模の拡大から、その品質に關し高度の作業性及び成形品物性の向上を達成しうるものが要望されている。通常、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)は、他のポリウレタン用硬化剤に比べ、すぐれた成形品物性を与えるが、融点が高いため作業性に劣るという欠点がある。例えばこの硬化剤を使用する場合には、液体ポリウレタンプレポリマー中で十分な混合が行われないうちに結晶して析出するおそれがあるため、硬化剤を溶融してあらかじめ予熱したポリウレタンプレポリマー中に加え、完全に混合する必要がある。この硬化剤の結晶化があまり早く起ると硬化が行われな

- 3 -

くれた、低融点硬化剤を開発するために鋭意研究を重ねた結果、アニリンの2-クロロアニリンに対するモル比が0.01:1ないし0.9:1の範囲内であり、このアニリンと2-クロロアニリンとの合計のホルムアルデヒドに対するモル比が1.5:1ないし19.5:1の範囲内で、アニリン、2-クロロアニリン及びホルムアルデヒドを酸接触縮合することにより、ポットライフの長い成形品物性のすぐれた低融点のポリウレタン用硬化剤が得られることを見出し、この知見に基いて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、アニリンの2-クロロアニリンに対するモル比が0.01:1ないし0.9:1の範囲内であり、このアニリンと2-クロロアニリンとの合計のホルムアルデヒドに対するモル比が1.5:1ないし19.5:1の範囲内でアニリン、2-クロロアニリン及びホルムアルデヒドを酸接触縮合することにより得られる縮合生成物からなるポリウレタン用硬化剤を提供するものである。

- 5 -

特開 昭55-40709(2)

あるいは硬化しても物性の劣った成形品になる。

そのために、これまで低融点の硬化剤を得るために種々の提案がなされている。例えば、2種以上の単核性芳香族アミンの混合物を原料としてこれをアミンと縮合させて低融点又は液状のポリウレタン用硬化剤を得る方法が知られている(特公昭44-9400号公報)。しかし、この方法はアミノ基のイソシアネート基に対する反応性が、2-クロロアニリンよりもはるかに高いアニリンを多量に使用するため、ポットライフ(プレポリマーと硬化剤を混合してから、注型できなくなるまでに経過する時間)が短くなり、また成形品の物性も悪くなるなどの欠点を持っている。

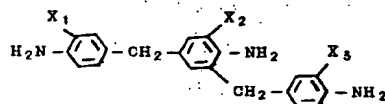
他方、原料アミンに過剰量のアルデヒドを反応させ、低融点又は液状の硬化用組成物を得ることも知られている(特公昭49-35077号公報)。しかし、この場合も反応性の高いアニリンを多量に使用するため、同様の欠点がある。

本発明者らは、これら従来の硬化剤のもつ欠点を克服し、ポットライフの長い成形品物性のす

- 4 -

さらに本発明は前記の硬化剤を用いることにより、高い作業性でポリウレタンエラストマー及びポリウレタンフォームを製造しうる方法を提供するものである。

本発明の硬化剤は、ジアミン類、関連したトリアミン類及びそれより高次のポリアミン類を異った割合で含む混合物であると信じられる。すなわち、ジアミン類は、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、3-クロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン及び4,4'-メチレンジアニリンであり、またトリアミン類は次の構造を持つと信じられる。



(式中、X₁、X₂およびX₃は水素原子または塩素原子を表す。)

また、これより高次のポリアミン類はトリアミン類に対して提案されたものに類似した構造を持つものと信じられる。

- 6 -

本発明の硬化剤は、アニリンと2-クロロアニリンとの混合物を不活性溶剤中で酸の存在下にホルムアルデヒドと縮合させることにより得られる。このとき、アニリンの2-クロロアニリンに対するモル比は0.01:1ないし0.09:1であり、このアニリンと2-クロロアニリンとの合計のホルムアルデヒドに対するモル比は1.5:1ないし19.5:1である。不活性溶剤として好ましいのは水であり、酸として好ましいのは硫酸または塩酸のような強い鉱酸である。酸のアニリンと2-クロロアニリンとの合計に対するモル比は1.0:1ないし3.0:1の範囲内が好ましい。反応温度は20~100℃が好ましい。

このようにして製造された硬化剤は、低い融点を持ち、低い温度で作業可能なので長いポットライフを保つことができる上に、溶剤に対し高い溶解性を有するので高濃度の組成物溶液としてシーリング材、防水材、床材などの用途に供することができる。

本発明の硬化剤を用いるポリウレタンエラス

- 7 -

トマーの製造は、加熱したポリイソシアネートとポリオールとの反応混合物又は末端イソシアネート基をもつポリウレタンプレポリマーに、この硬化剤を融解状態で加え、充分にかき混ぜたのち鋳型に注入し硬化することによって行なわれる。

この際用いられるポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、シクロヘキサレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)及びこれら2,4-TDIと2,6-TDIの混合物、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体及び三量体、キシリレンジイソシアネート(XDI)、メタキシリレンジイソシアネート(MXDI)、ノーフエニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニルジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジトルエン-4,4'-ジイソシアネート(TODI)、ジアニジンジイソシアネート(DADI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート(TTI)など通常ポリウレタン製造に使用されている任意のポリイソシアネートをあげることができる。また、ポリオールとしては、脂肪族グリコールをジカルボン酸と縮合させ鎖長を延長させて得られるポリエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート、ポリプロピレンアジベートなどの脂肪族ポリエステルグリコール、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランなどの開環重合によって得られるポリプロピレンエーテルグリコール、テトラメチレンエーテルグリコールなどのポリアルキレンエーテルグリコール、ε-カプロラク톤の開環重合によって得られるポリエステルグリコールや、ポリブタジエンの末端基を水酸基化したもの、2種以上のアルキレンオキシドの共重合体、2種以上のグリコールとジカルボン酸との共重合体及び芳香族グリコールの混合物などの長鎖状ジオールや、グリセリン、トリメチロールプロパンなどのポリオールと脂肪族グリコールと

- 9 -

特開 昭55-40709(3)

トマーの製造は、加熱したポリイソシアネートとポリオールとの反応混合物又は末端イソシアネート基をもつポリウレタンプレポリマーに、この硬化剤を融解状態で加え、充分にかき混ぜたのち鋳型に注入し硬化することによって行なわれる。

この際用いられるポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、シクロヘキサレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)及びこれら2,4-TDIと2,6-TDIの混合物、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体及び三量体、キシリレンジイソシアネート(XDI)、メタキシリレンジイソシアネート(MXDI)、ノーフエニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニルジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジトルエン-4,4'-ジイソシアネート(TODI)、ジアニジンジイソシアネート(DADI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート(TTI)など通常ポリウレタン製造に使用されている任意のポリイソシアネートをあげることができる。また、ポリオールとしては、脂肪族グリコールをジカルボン酸と縮合させ鎖長を延長させて得られるポリエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート、ポリプロピレンアジベートなどの脂肪族ポリエステルグリコール、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランなどの開環重合によって得られるポリプロピレンエーテルグリコール、テトラメチレンエーテルグリコールなどのポリアルキレンエーテルグリコール、ε-カプロラク톤の開環重合によって得られるポリエステルグリコールや、ポリブタジエンの末端基を水酸基化したもの、2種以上のアルキレンオキシドの共重合体、2種以上のグリコールとジカルボン酸との共重合体及び芳香族グリコールの混合物などの長鎖状ジオールや、グリセリン、トリメチロールプロパンなどのポリオールと脂肪族グリコールと

- 8 -

ジカルボン酸とを共縮合させて得られるポリエステルポリオール、あるいはグリセリン、トリメチロールプロパンなどのポリオールを開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランなどを開環重合させて得られるポリエーテルポリオールをあげることができる。

さらに、末端イソシアネート基をもつポリウレタンプレポリマーとしては、上記のポリオールと過剰量のポリイソシアネートとを反応させて製造されたもので、通常はポリエーテルまたはポリエステルグリコール類のいずれかに基づく末端イソシアネートプレポリマー類をあげることができ、例えばポリテトラメチレングリコールと過剰量のトリレンジイソシアネートから製造されたプレポリマー(商品名アジブレン:デュポン社)が含まれる。

これらに対し使用する硬化剤は、使用したポリオール及びポリイソシアネート又はポリウレタンプレポリマーにより異なるが、通常は硬化剤のアミノ基がイソシアネート基1当量に対し0.5~

- 10 -

1.3, 好ましくは0.8~1.0当量の範囲になるような割合で用いられる。

次に本発明の硬化剤を用いてポリウレタンフォームを製造するには、一般的に知られているポリウレタンフォームの製造方法、すなわちポリエーテルポリオールあるいはポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを整泡剤、発泡剤及び触媒の存在下に反応させウレタンフォームを製造する一般的な方法において、ポリオールによって供給される活性水素の一部を本発明の硬化剤(ポリアミン)で置き換えることによって半ブレイクポリマー及びワンショット法でフォームを製造することができ、本発明の硬化剤を使用することによって作業性を向上することができる。

このように、本発明の硬化剤を用いれば、非常に簡単な作業で、品質のよいポリウレタンエラストマー及びポリウレタンフォームを得ることができる。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

- 11 -

実施例 1

アニリン8.4g (0.09モル)、2-クロロアニリン127.5g (1モル)、濃塩酸221g (218モル)、及び水309gからなる混合物に30℃でかきまぜながら7gホルムアルデヒド5.89g (0.727モル)を加えた。(これらの量はアニリンの2-クロロアニリンに対するモル比が0.09:1、アニリンと2-クロロアニリンとの合計のホルムアルデヒドに対する比が1.5:1に相当する。)添加終了後、混合物を30℃で1.5時間保ち、さらに30分間で90℃まで昇温し、そして5時間保った。次に反応混合物を、濃度40gの水酸化ナトリウム水溶液240gに注入した。有機層を水層から分離した後、熱水で洗浄し、130℃/2.0mmHgで脱水した。

このようにしてアミノ基含有率12.1g、水酸基個423KOHmg/gの室温で液状の縮合生成物を得た。

実施例 2~10

アニリンと2-クロロアニリンとのモル比を

- 12 -

0.01:1と0.09:1との間で変え、さらにアニリンと2-クロロアニリンとの合計とホルムアルデヒドとの比を1.5:1と1.95:1との間で種々に変えて実施例1と同様にして縮合生成物を得た。その物性を第1表に示す。

第 1 表

実施例	アニリンの2-クロロアニリンに対するモル比	アニリンと2-クロロアニリンとの合計のホルムアルデヒドに対するモル比	反 応 生 成 物		
			融 点 (℃)	凝固点(℃) (内は結晶化するまでに要する日数)	アミノ基含有率 (%)
2	0.01:1	1.60:1	70~88	(28日)	11.8
3	0.07:1	1.70:1	78~94	(7日)	12.1
4	0.03:1	1.70:1	80~94	(3日)	11.9
5	0.07:1	1.80:1	81~99	38	12.0
6	0.05:1	1.80:1	85~101	41	12.0
7	0.03:1	1.80:1	86~100	40	11.9
8	0.05:1	1.90:1	92~107	65	12.1
9	0.01:1	1.90:1	94~107	70	11.9
10	0.09:1	1.95:1	89~106	76	12.2
					水酸基個 (KOHmg/g)
					410
					423
					420
					421
					418
					421
					415
					419
					426

- 13 -

- 14 -

第 2 表

硬化剤の種類	溶解度(%)
実施例 1 の生成物	60 以上
実施例 2 "	60 以上
実施例 3 "	60 以上
実施例 4 "	60 以上
実施例 5 "	55~60
実施例 6 "	55~60
実施例 7 "	55~60
実施例 8 "	40~45
実施例 9 "	40~45
実施例 10 "	40~45
対 照	30 以下

参考例

ウレタン樹脂を例えば床材として使用する場合には、ウレタンプレポリマーと硬化剤を室温で混合し硬化するため、硬化剤を溶剤に溶解して、室温で液状のものとする必要がある。一般には溶剤として高分子量のポリプロピレングリコールが使用されるが、このものは粘度が高いため、しばしばジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジブチルフタレート、ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを混合し粘度を下げて用いられる。そこで、分子量5000のポリプロピレングリコール60重量部とジオクチルフタレート40重量部との混合物に対しての本発明硬化剤及び対照としての4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)の溶解度試験を行ない、その結果を第2表に示した。

この表から明らかなように、本発明の硬化剤は4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)と比較して10~30%も高い溶解度を示し、したがってより高濃度の溶液として使用することができる。

次に、前記硬化用組成物の製造例に準じ製造した各種硬化用組合組成物をウレタンプレポリマー

- 15 -

- 16 -

の硬化剤として使用する方法を応用例により説明する。

応用例 1

ウレタンプレポリマーとしてアジブレン L-100 (商品名デュポン社製) を使用した。このプレポリマーはポリテトラメチレングリコールとトリレンジイソシアネートから作られた線状ポリマーであり、4.23%の活性イソシアネート基を含有し、平均分子量は約2000である。各種硬化用組合組成物のプレポリマーに対する使用量は、その硬化用組合組成物のアミノ基が、アジブレン L-100 のイソシアネート基に対し当量比で0.95となるようにした。

アジブレン L-100, 100重量部に対し、実施例1の硬化剤12.7重量部使用し、プレポリマーを100℃に加熱し、その中へ100℃で溶解した硬化剤を加え、2分かきまぜることによって混合した。この混合物を鋳型(15cm×20cm×2mm)に注いだ後100℃で1時間硬化させた。離型後、さらに100℃の空気浴中で15時間の

硬化を行った。混合物の残りは、100℃の空気浴におき、混合してから混合物が注型できなくなるまでに経過した時間を測り、ポットライフとした。硬化した弾性シートの物性を JIS K 6301 に準じて測定した結果、引張強さ27.0 kg/cm²、伸び330%、100%モジュラス46 kg/cm²、300%モジュラス170 kg/cm²、ショアーA硬度77、引裂強度(JIS B型)46 kg/cm²及び反発弾性38%であった。また、ポットライフは12分であった。

次に実施例2~10で得た硬化用組合組成物を硬化剤として使用し、前記と同様にウレタンエラストマーを製造した。得られたウレタンエラストマーシートの物性及びポットライフを第3表に示す。

- 17 -

- 18 -

第 3 表

硬 化 剤	引張強さ (kg/cm ²)	伸び (%)	モジュラス (kg/cm ²) 100% 300%	硬 度 ショア-A	引裂強度 JIS B型 (kg/cm)	反発弾性 (%)	ポットライフ 100°C(分)
実施例2の硬化剤	313	350	60 189	82	60	42	13
実施例3	292	350	62 181	85	66	44	12
実施例4	306	370	65 180	87	73	45	12
実施例5	308	370	70 166	89	76	49	12
実施例6	315	360	73 162	90	83	50	12
実施例7	308	380	75 159	90	77	49	13
実施例8	336	430	78 155	91	87	52	12
実施例9	363	440	77 151	91	90	51	13
実施例10	326	440	77 160	91	84	52	11

- 19 -

2 液型自動注型器により製造した。各液の組成は下記の通りである。

A 液

成 分	重量部
平均分子量1000のポリエチレンアジベート	100
(OH 価 111 KOH mg/g)	
実施例3の硬化用縮合組成物	16.3
シリコンオイル	2.0
スタナスオクサート	0.1
トリエチレンジアミン	0.6
水	0.25

B 液

液状 MDI 52.7 重量部

(アミン当量: 144)

両液をイソシアネートインデックスが105となるように混合発泡硬化させフォーム物性を測定した。

フォームの物性

硬 度 (ショア-A)	36
密 度 (g/cm ³)	0.52

- 21 -

比較例 1

この比較例はウレタンエラストマーの製造において、硬化剤として4,4'-メチレンビス-(2-クロロアニリン)を用いたものである。すなわちアジブレン-L-100, 100重量部に対し、4,4'-メチレンビス-(2-クロロアニリン)を12.8重量部使用し、応用例1と同様の方法でウレタンエラストマーを製造した。得られたウレタンエラストマーの物性は、引張強さ371 kg/cm²、伸び450%、100%モジュラス79 kg/cm²、300%モジュラス157 kg/cm²、ショア-A硬度92、引裂強度(JIS B型)88 kg/cm²及び反発弾性56%であった。ポットライフは13分であった。

応用例 2

この例は、本発明の硬化用組成物を用いたワンショット法によるウレタンフォームの製造例である。

実施例3で調製した硬化用縮合組成物を硬化剤として使用しワンショット法によるフォームを

- 20 -

引張強さ (kg/cm ²)	21
伸 び (%)	190
引裂強度 (kg/cm ²)	17

硬化剤として実施例7で調製した硬化用縮合組成物を16.3重量部使用した以外は前記と同様にしてウレタンフォームを製造した。得られたフォームの物性を次に示す。

硬 度 (ショア-A)	39
密 度 (g/cm ³)	0.49
引張強さ (kg/cm ²)	18
伸 び (%)	200
引裂強度 (kg/cm ²)	18

比較例 2

硬化剤として、4,4'-メチレンビス-(2-クロロアニリン)を16.3重量部使用した以外はウレタンフォームの応用例2と同様にしてウレタンフォームを製造した。得られたフォームの物性を次に示す。

硬 度 (ショア-A)	38
密 度 (g/cm ³)	0.47

- 22 -

特開 昭55-40709(7)

引張強さ (kg/cm)	20
伸 び (%)	220
引裂強度 (kg/cm)	18

特許出願人 イハラケミカル工業株式会社